

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014001487

WPI Acc No: 2001-485701/ 200153

XRPX Acc No: N01-359618

Catalyst for hydrogen formation useful for purifying exhaust gas, comprises carrier containing zirconia and yttria which consist of zirconium and yttrium in preset ratio, and noble metal with carrier

Patent Assignee: TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK (TOYW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001179100	A	20010703	JP 99369942	A	19991227	200153 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99369942 A 19991227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001179100	A	11	B01J-023/63	

Abstract (Basic): JP 2001179100 A

NOVELTY - A catalyst for hydrogen production comprises a carrier containing zirconia and yttria which consist of zirconium and yttrium in the ratio of 80:20-20:80 by the atomic ratio, and noble metals. Zirconium and yttrium liquefy and forms alloy with noble metal. Hydrogen is formed by the reaction of reducible component of water vapor, carbon monoxide and/or hydrocarbon.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) A catalyst for exhaust gas purification which comprises a catalyst (1) containing zirconia and yttria which forms hydrogen by the reaction of reducible component, and a catalyst (2) which consist of nitrogen oxide (NOx) occlusion material. The NOx occlusion material consists of a noble metal of alkali metal, alkaline earth metal and/or rare earth elements which are carried by another carrier; and (ii) Purification of exhaust gas which involves contacting the catalyst for exhaust gas purification with exhaust gas from lean burn engine which operates in air fuel ratio in an atmosphere containing surplus amount of oxygen. NOx contained in the exhaust gas is occluded to the occlusion material in fuel lean atmosphere. The NOx is then released from the occluded material in fuel rich-atmosphere and reduced by hydrogen formed by the catalyst (1).

USE - For purifying exhaust gas containing sulfur oxide (claimed). The catalyst is used for fuel cells of hydrogen formation plant.

ADVANTAGE - The catalyst has excellent hydrogen forming ability and high temperature durability. The catalyst effectively suppresses sulfur poisoning and grain growth of noble metal. The catalyst has high purification ability of NOx. The exhaust gas is continuously purified with high rate of purification.

pp; 11 DwgNo 0/8

Title Terms: CATALYST; HYDROGEN; FORMATION; USEFUL; PURIFICATION; EXHAUST; GAS; COMPRISE; CARRY; CONTAIN; ZIRCONIA; YTTRIA; CONSIST; ZIRCONIUM; YTTRIUM; PRESET; RATIO; NOBLE; METAL; CARRY

Derwent Class: Q51

International Patent Class (Main): B01J-023/63

International Patent Class (Additional): B01D-053/94; B01J-023/58; C01B-003/12; C01B-003/40; F01N-003/10

File Segment: EngPI

POONM-047EP

AP
D7

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-179100
(P2001-179100A)

(43)公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク* (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/58	M 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94			Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/58		C 0 1 B 3/12	4 G 0 4 0
	Z A B	3/40	4 G 0 6 9
C 0 1 B 3/12		F 0 1 N 3/10	A
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)	最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平11-369942

(71)出願人 000003609

(22)出願日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 山崎 清

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 畑中 美穂

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

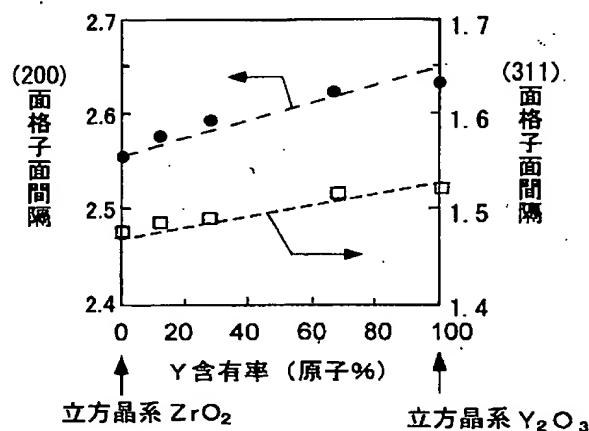
最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 水素生成用触媒と排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

(57)【要約】

【課題】貴金属の粒成長を抑制するとともに、硫黄被毒が抑制された水素生成用触媒とする。

【解決手段】ジルコニアとイットリアを含みZrとYの含有比率が原子比でZr : Y = 80 : 20~20 : 80の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている担体と、担体に担持された貴金属とからなる構成とした。Zr及びYが貴金属に固溶して合金化し、これにより貴金属の再結晶温度が高くなるため粒成長が抑制されると考えられ、貴金属の粒成長が抑制される。またジルコニアとイットリアの固溶体に吸着した硫黄酸化物は、一種の複合硫酸塩を形成し、この複合硫酸塩はジルコニア又はイットリア単独の硫酸塩に比べて不安定であるため容易に分解する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比でZr:Y=80:20~20:80の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている担体と、該担体に担持された貴金属とよりなり、一酸化炭素及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する反応の触媒であることを特徴とする水素生成用触媒。

【請求項2】 前記貴金属は白金であることを特徴とする請求項1に記載の水素生成用触媒。

【請求項3】 前記還元性成分は一酸化炭素であることを特徴とする請求項1に記載の水素生成用触媒。

【請求項4】 前記水素生成用触媒は、硫黄酸化物を含むガス中で用いられることを特徴とする請求項1に記載の水素生成用触媒。

【請求項5】 ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比でZr:Y=80:20~20:80の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている第1担体と該担体に担持された第1貴金属とよりなり一酸化炭素及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する第1触媒と、多孔質酸化物よりなる第2担体と該第2担体に担持された第2貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり該第2担体に担持されたNO_x吸蔵材とよりなる第2触媒と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記排ガス浄化用触媒は、硫黄酸化物を含むガス中で用いられることを特徴とする請求項5に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比でZr:Y=80:20~20:80の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている第1担体と該担体に担持された第1貴金属とよりなり一酸化炭素及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する第1触媒と、多孔質酸化物よりなる第2担体と該第2担体に担持された第2貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり該第2担体に担持されたNO_x吸蔵材とよりなるNO_x吸蔵還元型の第2触媒と、からなる排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が酸素過剰のリーン霧団気で運転され間欠的に燃料ストイキヘリッチ霧団気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、該排ガス中に含まれるNO_xを燃料リーン霧団気で該NO_x吸蔵材に吸蔵し、燃料ストイキヘリッチ霧団気で該NO_x吸蔵材から放出されたNO_xを該第1触媒で生成された水素により還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項8】 前記排ガス中には硫黄酸化物を含むことを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)と水蒸気とから水素を生成する反応を行う水素生成用触媒と、それを用いた排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素の水蒸気改質反応では、炭化水素と水蒸気が触媒と接触することにより水素と一酸化炭素を生成し、一酸化炭素はさらに水蒸気と反応して水素と二酸化炭素となる。このとき用いられる水素生成用触媒として、以前はニッケル(Ni)系のものが主流であったが、近年では貴金属系のもの、特にロジウム(Rh)やルテニウム(Ru)系のものが注目されている。

【0003】例えば特開昭56-91844号公報には、ジルコニアとRhとからなる水蒸気改質触媒が開示されている。また特開昭57-04232号公報には、シリカ含有アルミナにアルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有させ、それにRuを担持した触媒が開示されている。そして特公平6-4135号公報には、イットリアやマグネシアあるいはセリアで部分安定化されたジルコニア担体にRh又はRuを担持してなる水蒸気改質用触媒が開示されている。また特開平3-80937号公報には、イットリアを含有するジルコニア担体に貴金属を担持した水蒸気改質用触媒が開示されている。

【0004】このように近年では、水素生成用触媒の担体としてジルコニアが注目され、その耐熱性及び機械的強度を改良した部分安定化ジルコニア担体が特に注目されている。そして部分安定化ジルコニア担体に貴金属を担持した水素生成用触媒は、燃料電池用の水素生成プラント、小型水素生成プラント、あるいは排ガス浄化用触媒としての利用が期待されている。

【0005】一方、酸素過剰の希薄燃焼されるリーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキヘリッチ条件とすることにより排ガスを還元霧団気としてNO_xを還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、リーン霧団気でNO_xを吸蔵し、ストイキヘリッチ霧団気で吸蔵されたNO_xを放出するNO_x吸蔵元素を用いたNO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0006】例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtをアルミナなどの多

孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0007】この NO_x 吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ～リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵元素に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されて HC や CO などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても NO_x を効率良く浄化することができる。また排ガス中の HC 及び CO は、貴金属により酸化されるとともに NO_x の還元にも消費されるので、 HC 及び CO も効率よく浄化される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが部分安定化ジルコニアを担体とした水素生成用触媒を、例えば700°C以上となる自動車の排ガス中で用いた場合には、次第に水素生成能が低下するという不具合があることが明らかとなった。

【0009】そしてこのようになる原因を鋭意究明したところ、部分安定化ジルコニアの耐熱性が高いといえどもまだ不充分であり、700°C以上のガス中では貴金属に粒成長が生じて活性点が減少することが明らかとなった。また硫黄酸化物を含む排ガス中で用いると、部分安定化ジルコニア担体に硫黄酸化物が吸着し、それによる被毒によって担体の水蒸気を吸着して活性化するサイトが減少することも明らかとなった。

【0010】また NO_x 吸蔵還元型触媒を硫黄酸化物を含む排ガス中で使用すると、 NO_x 浄化率が徐々に低下することも明らかとなっている。この理由は以下のような機構によるものと考えられている。

【0011】すなわち燃料リーン雰囲気の排ガス中では SO_2 が貴金属により酸化されて SO_3 となる。そしてそれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが NO_x 吸蔵元素と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより NO_x 吸蔵元素が被毒劣化する。さらにアルミナなどの多孔質酸化物担体は SO_x を吸着しやすいという性質があることから、上記反応が促進される。そして、このように NO_x 吸蔵元素が亜硫酸塩や硫酸塩となって被毒劣化すると、もはや NO_x を吸蔵することができなくなり、その結果上記 NO_x 吸蔵還元型触媒では、耐久後の NO_x の浄化性能が低下するのである。

【0012】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、貴金属の粒成長を抑制するとともに硫黄被毒が抑制された水素生成用触媒とすることを主たる目的とする。また本発明のもう一つの目的は、 NO_x 吸蔵元素の硫黄被毒を抑制して耐久性が一層向上した排ガス浄化用触媒とし、それにより耐久後も高い NO_x 浄化率で NO_x を浄化できるようにすることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の水素生成用触媒の特徴は、ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比で $\text{Zr} : \text{Y} = 80 : 20 \sim 20 : 80$ の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている担体と、担体に担持された貴金属とよりなり、一酸化炭素及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する反応の触媒であることがある。

【0014】また本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比で $\text{Zr} : \text{Y} = 80 : 20 \sim 20 : 80$ の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている第1担体と担体に担持された第1貴金属とよりなり CO 及び HC から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する第1触媒と、多孔質酸化物よりなる第2担体と第2担体に担持された第2貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり第2担体に担持された NO_x 吸蔵材とよりなる第2触媒と、からなることがある。

【0015】そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比で $\text{Zr} : \text{Y} = 80 : 20 \sim 20 : 80$ の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている第1担体と担体に担持された第1貴金属とよりなり CO 及び HC から選ばれる少なくとも一種の還元性成分と水蒸気との反応により水素を生成する第1触媒と、多孔質酸化物よりなる第2担体と第2担体に担持された第2貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり第2担体に担持された NO_x 吸蔵材とよりなる NO_x 吸蔵還元型の第2触媒と、からなる排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が酸素過剰のリーン雰囲気で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、排ガス中に含まれる NO_x を燃料リーン雰囲気で NO_x 吸蔵材に吸蔵し、燃料ストイキ～リッチ雰囲気で NO_x 吸蔵材から放出された NO_x を第1触媒で生成された水素により還元することにある。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の水素生成用触媒では、ジルコニアとイットリアを含みジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比で $\text{Zr} : \text{Y} = 80 : 20 \sim 20 : 80$ の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている担体を用いているため、高温下で使用しても貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。このようになる理由は明らかではないが、 Zr 及び Y が貴金属に固溶して合金化し、これにより貴金属の再結晶温度が高くなるため粒成長が抑制されると考えられる。

【0017】またジルコニアとイットリアの固溶体に吸

着した硫黄酸化物は、一種の複合硫酸塩を形成する。この複合硫酸塩は、ジルコニア又はイットリア単独の硫酸塩に比べて不安定であるため容易に分解すると考えられ、担体の水蒸気吸着サイトの水蒸気吸着能が回復することにより水素生成能の低下が抑制される。

【0018】本発明の水素生成用触媒においては、ZrとYの含有比率を原子比でZr:Y=80:20~20:80の範囲とする必要があり、Zr:Y=85:25~35:65の範囲が特に望ましい。Yの含有比率が原子比でZr:Y=80:20より小さいと貴金属のシントーリングを抑制する効果が低下し、Yの含有率がZr:Y=20:80より大きくなるとYの影響が過大となって担体の耐熱性が低下する。またYの含有比率が原子比でZr:Y=80:20より小さくなると、硫黄被毒の抑制が困難となるため、耐久後の水素生成能が低下する。

【0019】図1に、ジルコニアとイットリアとからなる酸化物におけるYの含有率と結晶格子面間隔との関係を示す。Yの含有率が増加するにつれて、立方晶系の結晶格子面間隔d(200)及びd(311)が連続的に拡大し、固溶体を形成していることが示されている。

【0020】なお従来の部分安定化ジルコニアでは、Y含有率が原子比でZr:Y=80:20未満であり、一般的にはY含有率が原子比でZr:Y=90:10程度のものが多く用いられている。例えば特開平3-80937号公報では、イットリア含有量は0.5~12モル%、好ましくは1.0~8モル%、より好ましくは1.5~6モル%の範囲と記載され、その実施例では0.3~8モル%の範囲が用いられている。つまり従来の部分安定化ジルコニアでは、ジルコニアとイットリアの固溶体は含まれていないと考えられる。

【0021】そして本発明のようにY含有率が原子比でZr:Y=80:20以上になると、ほぼ全体が立方晶の固溶体となるために、従来の部分安定化ジルコニアに比べて若干耐熱性は低下するものの、貴金属の粒成長の抑制と硫黄被毒の抑制による効果が耐熱性低下による不具合を大幅に上回るため、耐久後の水素生成能は大幅に向上升る。

【0022】本発明の水素生成用触媒において、少なくとも一部が固溶体となっているジルコニアとイットリアから担体全体を構成してもよいし、他の酸化物を混合して担体としてもよい。他の酸化物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ゼオライトなどが例示される。またこの担体を製造するには、酸化物粉末どうしを混合する固相法、共沈法やゾルゲル法などの液相法、あるいは気相法など特に制限されない。

【0023】本発明の水素生成用触媒において、上記担体に担持される貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Irなどから選択されるが、Ptを用いれば特に高い水素生成能が発現される。またPtは粒成長を特に起こしやすいので、本発明の効果が一層顕著に現れる。

【0024】貴金属の担持量としては、担体に対して0.05~10重量%の範囲とすることが望ましい。担持量が0.05重量%未満では十分な水素生成能が得られず、10重量%を超えて担持しても水素生成能が飽和し余分な貴金属が無駄となってしまう。

【0025】また上記担体に上記貴金属を担持するには、吸着担持法、吸水担持法など公知の方法を利用することができる。少なくとも一部が固溶体となっているジルコニアとイットリアからなる担体粉末に貴金属を担持した触媒粉末を用いて所定形状の水素生成用触媒を形成してもよいし、少なくとも一部が固溶体となっているジルコニアとイットリアからなる担持層をもつ所定形状の担体に貴金属薬液を用いて貴金属を担持してもよい。

【0026】さらに本発明の水素生成用触媒は、上記担体に貴金属を担持した触媒粉末を成形してペレット触媒としてもよいし、コーディエライトあるいは金属箔などから形成されたハニカム形状の担体基材に上記触媒粉末からなるコート層を形成したモノリス触媒とすることもできる。

【0027】一方、本発明の排ガス浄化用触媒は、上記した水素生成用触媒からなる第1触媒と、多孔質酸化物よりなる第2担体と第2担体に担持された第2貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり第2担体に担持されたNO_x吸蔵材とよりなる第2触媒と、から構成されている。

【0028】第2触媒では、排ガス中のCO及びHCは貴金属及び酸素によって酸化されて浄化される。また排ガス中のNOが貴金属及び酸素によって酸化されてNO₂となり、NO_x吸蔵材に吸蔵される。そしてNO_x吸蔵材から放出されたNO_xは、排ガス中のCOやHCなどの還元成分によって還元されるとともに、第1触媒で生成した水素によって速やかに還元される。さらに水素によって排ガス中のNOも還元される。また排ガス中のCO及びHCは、第1触媒によって水素に転化されるため、CO及びHCの浄化率も向上する。

【0029】したがって本発明の排ガス浄化用触媒は、CO、HC及びNO_xの初期浄化性能にきわめて優れている。そしてストイキに制御された排ガス雰囲気中で使用しても高い三元活性が発現され、リーン雰囲気とリッチ雰囲気とが交互に繰り返される雰囲気下で使用すれば特に高いNO_x浄化活性が発現される。

【0030】そしてSO₂を含む排ガス中でこの排ガス浄化用触媒を使用すると、硫黄酸化物がNO_x吸蔵材と反応して硫酸塩が生じる硫黄被毒が発生する。しかし第1触媒は、上記したように耐久後にも高い水素生成能を有している。したがって第1触媒によって生成した水素によってNO_x吸蔵材の硫酸塩が還元され硫黄成分が脱離されるため、NO_x吸蔵材は本来のNO_x吸蔵能が回復し、耐久後にも高いNO_x浄化率が発現される。また第1触媒は、前述したように硫黄被毒を受けにくいので、耐久後に水

素生成能が低下するような不具合もない。

【0031】第1触媒には、上記した本発明の水素生成用触媒が用いられる。

【0032】第2触媒における第2担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナなどの多孔質酸化物を用いることができる。また第2担体に担持される第2貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Irなどから選択することができ、その担持量は第2担体に対して0.05～10重量%の範囲とすることが望ましい。担持量が0.05重量%未満では十分な浄化活性が得られず、10重量%を超えて担持しても活性が飽和し余分な貴金属が無駄となってしまう。

【0033】また第2触媒におけるNO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一種からなり、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが例示される。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ジスプロシウム、イッテルビウムなどが例示される。

【0034】このNO_x吸蔵材の担持量は、第2担体1リットル当たり0.01～5モルの範囲とすることが望ましい。担持量がこの範囲より少ないとNO_x吸蔵量が低下するためNO_x浄化能が低下し、この範囲より多くなると貴金属がNO_x吸蔵材に覆われて活性が低下するようになる。

【0035】本発明の排ガス浄化用触媒において、第1触媒と第2触媒とはそれぞれハニカム基材にコートしたハニカム触媒として用いることができる。この場合、例えば排ガス流路の上流側に第1触媒を配置し、その下流側に第2触媒を配置したタンデム構造の触媒装置とすることができる。またハニカム形状の一体型モノリス担体基材の上流側に第1触媒のコート層を形成し、下流側に第2触媒のコート層を形成してもよい。このようにすれば、リッチ霧囲気の排ガスが第1触媒と接触することによって水素が多量に生成し、それが下流側の第2触媒に流入するため、第2触媒のNO_x浄化能が向上するとともにNO_x吸蔵材の硫黄被毒を抑制することができる。

【0036】また第1触媒粉末と第2触媒粉末とを混合して用いることも好ましい。この場合には第1触媒粉末と第2触媒粉末とが近接している。したがってリッチ霧囲気の排ガスが第1触媒粉末と接触することによって生成する水素と、近接して存在する第2触媒粉末のNO_x吸蔵材から放出されたNO_xとの接触確率がきわめて高く、放出されたNO_xは効率よく還元浄化される。またNO_x吸蔵材と水素との接触確率もきわめて高いため、硫黄被毒したNO_x吸蔵材は水素との反応により還元されNO_x吸蔵能が回復する。これにより硫黄被毒が抑制され、高いNO_x浄化能が維持される。

【0037】なお第1触媒粉末と第2触媒粉末を混合して用いる場合には、第1触媒粉末の割合を50重量%以下とするのが好ましい。第1触媒粉末の混合量が50重量%より多くなると吸蔵されるNO_x量が少くなり、NO_x浄化率が低くなってしまう。第1触媒粉末が少しでも含まれていれば、それによって発生する水素によりその分NO_x浄化率が向上する。第1触媒粉末が20重量%近傍が最適である。

【0038】そして本発明の排ガス浄化方法では、第1触媒と第2触媒とからなる排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が酸素過剰のリーン霧囲気で運転され間欠的に燃料ストイキヘリッチ霧囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させて排ガス中に含まれるNO_xをNO_x吸蔵材に吸蔵し、空燃比を間欠的にストイキヘ燃料過剰に変動させてNO_x吸蔵材から放出されたNO_xを還元浄化する。酸素過剰霧囲気では、排ガス中に含まれるNOが主として第2触媒上で酸化されてNO_xとなり、それがNO_x吸蔵材に吸蔵される。そして間欠的に燃料ストイキヘリッチ霧囲気とされると、NO_x吸蔵材からNO_xが放出され、それが第2触媒上で排ガス中のHCやCOと反応して還元されるとともに、第1触媒上で生成した水素によって還元浄化される。

【0039】そして酸素過剰霧囲気においてはNO_x吸蔵材とSO_xとの反応が生じるが、ストイキヘリッチ霧囲気において第1触媒で生成した還元活性の大きな水素によって還元され硫黄成分が脱離されるため、NO_x吸蔵材は本来のNO_x吸蔵能を回復する。したがって高温耐久後にも硫黄被毒を十分に抑制することができ、NO_x浄化能の低下を抑制することができる。また第1触媒は、前述したように硫黄被毒を受けにくいので、耐久後に水素生成能が低下するような不具合もない。

【0040】なおリーン霧囲気の空燃比(A/F)は15以上であればよいが、18以上とすることが望ましい。また間欠的にストイキヘリーン霧囲気とする条件は、求められるエミッション、エンジン特性、車体重量などの条件によって種々設定される。

【0041】また本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法は、硫黄を含む燃料が燃焼して排出された硫黄酸化物を含む排ガスの浄化に用いることが望ましい。これにより硫黄被毒に代表される硫黄の悪影響をほとんど皆無とすことができ、その排ガス中のHC、CO及びNO_xを耐久後も高い浄化率で浄化することができる。

【0042】

【実施例】(実施例1)オキシ硝酸ジルコニアと硝酸イットリウムを、原子比でZr:Y=67:33となるように混合した混合水溶液を調製し、それを攪拌しながらアンモニア水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物を汎過・水洗後、大気中400°Cで5時間焼成してジルコニア-イットリア固溶体よりなる担体を得た。

【0043】この担体 100g に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を含浸させ、大気中 300°C で 3 時間焼成することにより Pt を 1 g 担持して本実施例の水素生成用触媒粉末を調製した。これをさらに定法によって粒径 0.5mm ~ 1.0mm のペレットに成形し、ペレット触媒を調製した。

【0044】(実施例 2) ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の代わりに硝酸ロジウム水溶液を用いて、Pt の代わりに Rh を 1 g 担持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本実施例のペレット触媒を調製した。

【0045】(実施例 3) オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムを、原子比で Zr : Y = 33 : 67 となるように混合した混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本実施例のペレット触媒を調製した。

【0046】(比較例 1) 硝酸イットリウムを用いずオキシ硝酸ジルコニウムのみから担体を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0047】(比較例 2) 硝酸イットリウムを用いずオキシ硝酸ジルコニウムのみから担体を調製したこと、及びジニトロジアンミン白金硝酸溶液の代わりに硝酸ロジウム水溶液を用いて Pt の代わりに Rh を 1 g 担持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0048】(比較例 3) オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムを、原子比で Zr : Y = 86 : 14 となるように混合した混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0049】(比較例 4) オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムを、原子比で Zr : Y = 10 : 90 となるように混合した混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0050】(比較例 5) 特開平 3-80937 号公報に記載された方法に従って触媒を調製した。つまりオキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムの混合水溶液の代わりに、オキシ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムを原子比で Zr : Y = 92 : 8 となるように混合した混合水溶液を用いたこと、及びジニトロジアンミン白金硝酸溶液の代わりに硝酸ロジウム水溶液を用いて Pt の代わりに Rh を 1 g 担持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0051】(比較例 6) 特開平 3-80937 号公報に記載された方法に従って触媒を調製した。つまりオキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムの混合水溶液の代わりに、オキシ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムを原子比で Zr : Y = 92 : 8 となるように混合した混合水溶液を用いたこと、及びジニトロジアンミン白金硝酸溶液の代わりに塩化ルテニウム水溶液を用いて Pt の代わりに Ru を 1 g 担持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例のペレット触媒を調製した。

【0052】<試験・評価> 得られたそれぞれのペレット触媒について、硫黄被毒耐久試験と高温耐久試験をそれぞれ行った。硫黄被毒耐久試験は、CO(1.8%) - H₂O(10%) - SO₂(30ppm) - N₂ (残部) からなるモデル排ガスを取りガス温度 400°C で 20 分間接触させた。また高温耐久試験は、表 1 に示す酸素過剰のリーン雰囲気のモデル排ガスとリッチ雰囲気のモデル排ガスを 4 分 / 4 分で交互に切り替えながら、共に入りガス温度 700°C で 5 時間加熱した。

【0053】

【表 1】

ガス種 濃度	O ₂ %	NO %	C ₃ H ₈ ppm	CO %	H ₂ %	CO ₂ %	H ₂ O %	N ₂
リーン	7.0	0.15	670	0.06	0.02	8.8	3.0	残部
リッチ	0.2	0.15	670	0.66	0.22	8.8	3.0	残部

【0054】それぞれの耐久試験後の触媒を常圧固定床流通型反応装置に装着し、CO(1.8%) - H₂O(10%) - N₂ (残部) からなるモデル排ガスを供給しながら、15°C/分の昇温速度で 700°C まで昇温した。このモデル排ガスでは、触媒上で CO + H₂O → CO₂ + H₂ で表される水性ガスシフト反応が進行する。そこで昇温の際に CO 転化率を連続

的に測定し、CO 転化率が 50% に達する温度を求めて水素生成能の指標とした。結果を表 2 に示す。CO 50% 転化温度が低いほど、水素生成能が高いということになる。

【0055】

【表 2】

成 分	担 体	CO50%転化温度 (°C)	
		硫黄被毒耐久試験後	高温耐久試験後
実施例 1	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	3 3	Pt 3 9 0 3 9 7
実施例 2	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	3 3	Rh 4 9 9 4 3 0
実施例 3	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	6 7	Pt 4 1 5 4 5 1
比較例 1	ZrO ₂	0	Pt 4 2 0 5 9 0
比較例 2	ZrO ₂	0	Rh 5 6 3 4 6 1
比較例 3	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	1 4	Pt 4 2 2 5 2 4
比較例 4	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	9 0	Pt 4 3 0 5 0 0
比較例 5	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	8	Rh 5 6 0 4 6 0
比較例 6	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	8	Ru 5 9 0 4 9 0

【0056】(硫黄被毒耐久性) 表2における硫黄被毒耐久試験後の実施例1, 2及び比較例1, 2の各触媒のCO50%転化温度を、図2にグラフ化して示す。実施例1の触媒は比較例1の触媒より水素生成能が高く、実施例2の触媒は比較例2の触媒よりも水素生成能が高い。すなわち貴金属がPt及びRhのいずれの場合でも、ジルコニアイットリニア固溶体を担体とすることによりジルコニアのみを担体とした場合に比べて硫黄被毒耐久試験後の水素生成能が向上していることがわかる。また貴金属としては、RhよりPtを用いた方が格段に高い水素生成能を示していることも明らかである。

【0057】実施例1の触媒が比較例1の触媒より高い水素生成能を示す原因を追求するために、硫黄被毒耐久試験後の触媒をそれぞれ常圧固定床流通型反応装置に装着し、CO(1.8%) - H₂O(10%) - N₂ (残部) からなるモデル排ガスを供給しながら、15°C/分の昇温速度で700°Cまで昇温した。そして昇温中の出ガス中の硫黄濃度をそれぞれ連続的に測定し、結果を図3に示す。

【0058】図3より実施例1の触媒では比較例1の触媒より低温域から硫黄の脱離が観察され、ジルコニアイットリニア固溶体を担体とすることによりジルコニアのみを担体とした場合に比べて硫黄脱離性が高いことがわかる。つまり実施例1の触媒では、比較例1の触媒に比べて硫黄脱離性が高いため硫黄被毒耐久試験後も高い水素生成能を示していると考えられ、ジルコニアイットリニア固溶体を担体とすることにより硫黄被毒耐久性が向上している。

【0059】(高温耐久性) 表2における高温耐久試験後の実施例1, 2及び比較例1, 2の各触媒のCO50%転化温度を、図4にグラフ化して示す。実施例1の触媒は比較例1の触媒より水素生成能が高く、実施例2の触媒は比較例2の触媒よりも水素生成能が高い。すなわち貴金属がPt及びRhのいずれの場合でも、ジルコニアイットリニア固溶体を担体とすることによりジルコニアのみを担体とした場合に比べて高温耐久試験後の水素生成能が向上していることがわかる。また貴金属としては、RhよりPtを用いた方が格段に高い水素生成能を示していることも明らかである。

【0060】また実施例1, 3及び比較例1, 3, 4の各触媒におけるY含有率と高温耐久後のCO50%転化温度

との関係を、図5にグラフ化して示す。図5には、比較例5の触媒のCO50%転化温度を基準として点線で示している。図5より実施例1と実施例3の触媒は基準値より高い水素生成能を示し、イットリウムの含有率は原子比で20~80%が好ましく、25~65%とするのが特に好ましく、33%近傍が最適であることがわかる。

【0061】また実施例1, 3及び比較例1, 3, 4の触媒における高温耐久試験後のPtの粒子径をCOパルス法にて測定し、Y含有率とPt粒子径との関係を図6に示す。図6のグラフは図5のグラフとよく一致し、イットリウム含有率によるPt粒子径への影響力は、イットリウム含有率による水素生成能への影響力と一致している。したがって実施例1, 3の触媒が比較例1, 3, 4の触媒に比べて高い水素生成能を示したのは、高温耐久試験時にPtの粒成長が抑制されたためと考えられる。

【0062】以上の結果より、ジルコニアイットリニア固溶体を担体とする触媒は、硫黄被毒耐久試験後及び高温耐久試験後のいずれの場合においても高い水素生成能を有し、硫黄を含む燃料を燃焼させた自動車排ガスの浄化にきわめて有用であることがわかる。

【0063】(実施例4) 実施例1で調製された水素生成用触媒粉末を第1触媒粉末とした。

【0064】一方、 γ -Al₂O₃粉末(比表面積200m²/g)を200g秤量し、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を含浸させ、大気中300°Cで3時間焼成することによりPtを2g担持した。その後所定濃度の酢酸バリウムと酢酸カリウムの混合水溶液の所定量を含浸させ、大気中300°Cで3時間焼成することによりBaを0.2モル、Kを0.1モル担持して第2触媒粉末を調製した。

【0065】そして第1触媒粉末50.5gと第2触媒粉末248gを混合し、ボールミルを用いてよく乾式混合した。そして実施例1と同様にペレット化し、本実施例の触媒を調製した。

【0066】(比較例7) 比較例1で調製された水素生成用触媒粉末を第1触媒粉末とした。

【0067】そして第1触媒粉末50.5gと、実施例4と同様の第2触媒粉末248gを混合し、ボールミルを用いてよく乾式混合した。そして実施例1と同様にペレット化し、本比較例の触媒を調製した。

【0068】(比較例8) 比較例2で調製された水素生成用触媒粉末を第1触媒粉末とした。

【0069】そして第1触媒粉末50.5gと、実施例4と同様の第2触媒粉末248gを混合し、ボールミルを用いてよく乾式混合した。そして実施例1と同様にペレット化し、本比較例の触媒を調製した。

【0070】(比較例9) γ -Al₂O₃粉末(比表面積200m²/g)を250g秤量し、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を含浸させ、大気中300°Cで3時間焼成することによりPtを2.5g担持した。その後所定濃度の酢酸バリウムと酢酸カリウムの混合水溶液の所定量を含浸させ、大気中300°Cで3時間焼成することに

よりBaを0.2モル、Kを0.1モル担持して第2触媒粉末を調製した。そしてこの第2触媒粉末のみを用いて実施例1と同様にペレット化し、本比較例の触媒を調製した。

【0071】<試験・評価>上記した実施例4及び比較例7~9の各触媒を耐久試験装置にそれぞれ充填し、耐久試験を行った。耐久試験は、表3に示すリーン霧囲気のモデルガスとリッチ霧囲気のモデルガスを、入りガス温度600°C、リーン/リッチを4分/1分で交互に切り替えながら5時間流した。

【0072】

【表3】

ガス種 濃度	O ₂ %	NO %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	H ₂ %	CO ₂ %	SO ₂ ppm	H ₂ O %	N ₂
リーン	7.0	0.08	670	0.06	0.02	8.8	800	3.0	残部
リッチ	0.2	0.08	670	4.00	1.33	8.8	800	3.0	残部

【0073】次に耐久試験後のそれぞれの触媒を常圧固定床流通型反応装置に装着し、表4に示すリーン霧囲気のモデルガスとリッチ霧囲気のモデルガスを用いて、図7に示すリッチ前処理(5分間)→リーン(20分間)→リッチスパイク(3秒間)→リーン(10分間)の順に流

通させ、その間の触媒出ガス中のNO_x濃度をそれぞれ測定した。触媒入りガス温度はいずれも400°Cである。

【0074】

【表4】

ガス種 濃度	O ₂ %	NO ppm	C ₃ H ₆ ppm	CO %	H ₂ %	CO ₂ %	H ₂ O %	N ₂
リーン	7.0	400	200	0.01	—	11.0	5.0	残部
リッチ	—	400	1100	6.00	1.60	11.0	5.0	残部

【0075】そして図7の塗りつぶし部分の面積から、飽和NO_x吸蔵量とリッチスパイク後NO_x吸蔵量をそれぞれ測定した。結果を表5に示す。なお、飽和NO_x吸蔵量及びリッチスパイク後NO_x吸蔵量が多いほど、実車走行

におけるNO_x浄化性能が高いことがわかっている。

【0076】

【表5】

触媒組成	饱和NO _x 吸蔵量(μmol/g)		リッチスパイク後NO _x 吸蔵量(μmol/g)
	第1触媒	第2触媒	
実施例4 Pt/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	22.2		16.6
比較例7 Pt/ZrO ₂	15.0		11.0
比較例8 Rh/ZrO ₂	12.9		11.5
比較例9 —	13.0		4.8

【0077】また耐久試験後のそれぞれの触媒を同じ常圧固定床流通型反応装置に装着し、CO(3%)−H₂O(10%)−N₂(残部)からなるモデルガスを供給しながら15°C/分の昇温速度で700°Cまで昇温し、その間のCO転化率を連続的に測定した。結果を図8に示す。

材のNO_x吸蔵能が回復したためと考えられる。

【0079】

【0078】表5より、実施例4の触媒は比較例7~8の触媒に比べて飽和NO_x吸蔵量及びリッチスパイク後NO_x吸蔵量が共に多く、高いNO_x浄化性能を示す。一方図8より、実施例4の触媒は耐久試験後においても高い水素生成能を有していることがわかる。したがって実施例4の触媒が耐久試験後にも高いNO_x浄化能を示すのは、ジルコニア−イットリア固溶体を担体とする第2触媒が耐久後も高い水素生成能を示し、第1触媒で発生した水素が第2触媒のNO_x吸蔵材の硫酸塩を還元してNO_x吸蔵

【発明の効果】すなわち本発明の水素生成用触媒によれば、貴金属の粒成長が抑制されるとともに硫黄被毒も抑制されているため、硫黄被毒耐久後及び高温耐久後ともに高い水素生成能が維持される。したがって燃料電池用の水素生成プラント、小型水素生成プラント、あるいは排ガス浄化用触媒としてきわめて有用である。

【0080】そして本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、耐久後も高いNO_x浄化能を有しているので、硫黄を含む排ガスであっても排ガス中のHC、CO及びNO_xを長期間継続して高い浄化率で浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Y含有率とジルコニアイットリア固溶体の格子面間隔との関係を示すグラフである。

【図2】実施例及び比較例の触媒の硫黄被毒耐久試験後のCO50%転化温度を示すグラフである。

【図3】硫黄被毒を受けた実施例及び比較例の触媒をCO及びH₂Oを含むガス中で昇温した時の温度と出ガス中の硫黄濃度との関係を示すグラフである。

【図4】実施例及び比較例の触媒の高温耐久試験後のCO50%転化温度を示すグラフである。

【図5】実施例及び比較例の触媒におけるY含有率と高

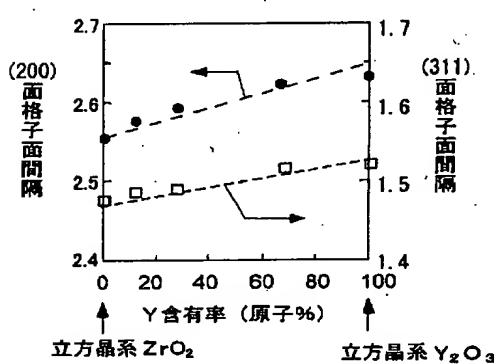
温耐久試験後のCO50%転化温度との関係を示すグラフである。

【図6】実施例及び比較例の触媒におけるY含有率と高溫耐久試験後のPt粒子径との関係を示すグラフである。

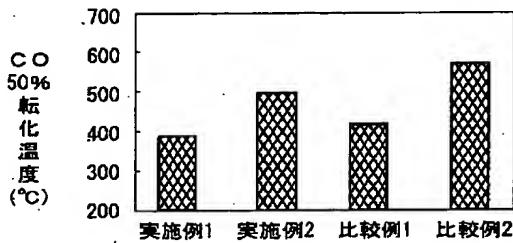
【図7】実施例の排ガス浄化方法におけるNO_x濃度の変化を示すタイムチャートである。

【図8】耐久試験後の実施例及び比較例の触媒をCO及びH₂Oを含むガス中で昇温した時の温度とCO転化率との関係を示すグラフである。

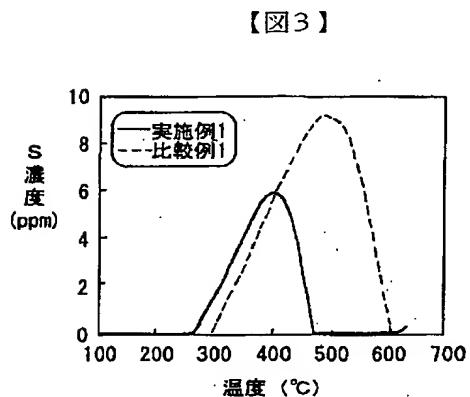
【図1】



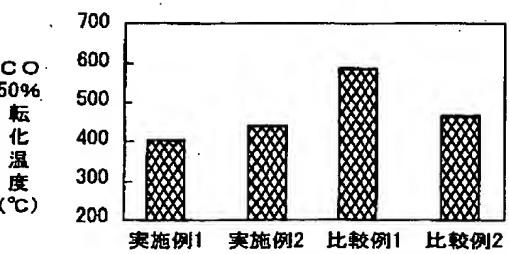
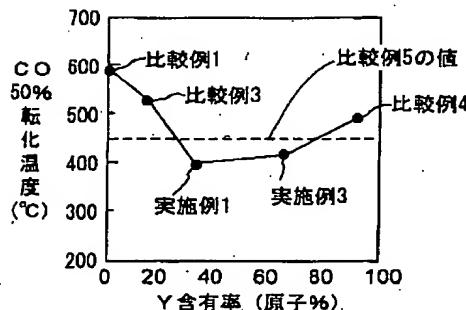
【図2】



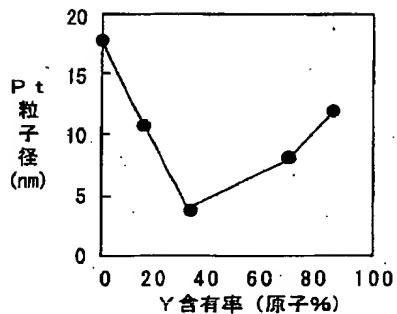
【図4】



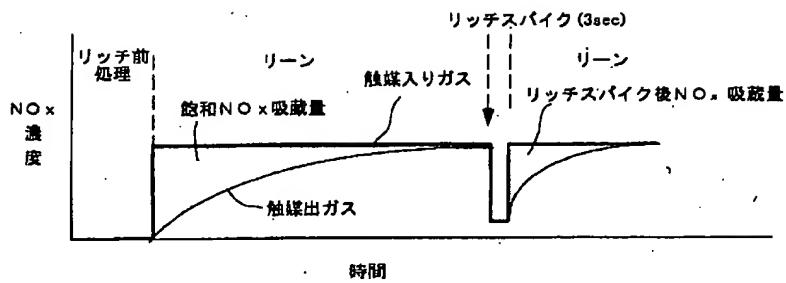
【図5】



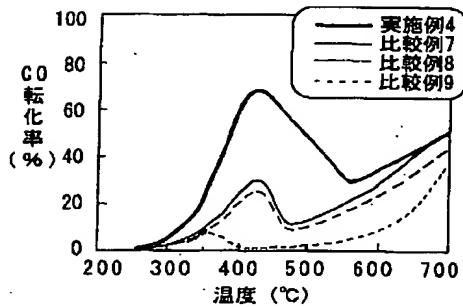
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 1 B 3/40

F 0 1 N 3/10

識別記号

F I

B 0 1 J 23/56

マーコード (参考)

3 0 1 M

1 0 4 Z

3 0 1 A

(72) 発明者 高橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(11) 01-179100 (P2001-17) 8

Fターム(参考) 3G091 AA12 AA13 AB01 AB06 BA00
BA11 BA14 BA15 BA19 BA39
CB02 FB03 FB10 FB11 FB12
FC08 GA01 GA06 GB01X
GB02Y GB03Y GB04Y GB05W
GB06W GB06X GB07W GB10X
HA08
4D048 AA06 AA13 AB02 AC10 BA08X
BA08Y BA18X BA18Y BA30X
BA30Y BA33Y BA42X BA42Y
BB01 BC01 CC44 CC46
4G040 EB32 EC01 EC03 EC04 EC05
FB04 FB06
4G069 AA03 AA08 BA05A BA05B
BB04A BB06B BC01A BC08A
BC30A BC40A BC40B BC51A
BC51B BC69A BC71B BC75A
BC75B CA08 CA13 CC26
EA02Y FB09 FB30 FC08